

(54) PRODUCTION OF CERAMIC SINTERED COMPACT

(11) 5-229871 (A) (43) 7.9.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-32170 (22) 19.2.1992
 (71) TOSHIBA CORP (72) MICHIIYASU KOMATSU(1)
 (51) Int. Cl.⁵ C04B35/58

PURPOSE: To efficiently provide a high-strength, high-thermal conductivity ceramic sintered compact excellent in heat-releasing characteristics and little in the development of color unevenness and deformation.

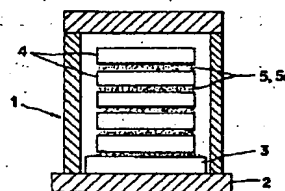
CONSTITUTION: A powder mixture prepared by incorporating aluminum nitride powder with each specified amount of a sintering auxiliary and noncrystalline carbon is molded into a form of specified shape, which is then degreased, and the amount of the residual carbon in the resulting form is regulated within a specified range followed by heating to carry out deoxidation, and the resultant form is sintered in a nonoxidative atmosphere, thus obtaining the objective ceramic sintered compact. Or, the powder mixture may be deoxidized prior to making the form.

(54) PRODUCTION OF CERAMIC SINTERED COMPACT

(11) 5-229872 (A) (43) 7.9.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-33515 (22) 20.2.1992
 (71) TOSHIBA CORP (72) MICHIIYASU KOMATSU
 (51) Int. Cl.⁵ C04B35/58, C04B35/64

PURPOSE: To efficiently provide a high-strength, high-thermal conductivity ceramic sintered compact excellent in heat-releasing characteristics and little in the development of deformation and color unevenness.

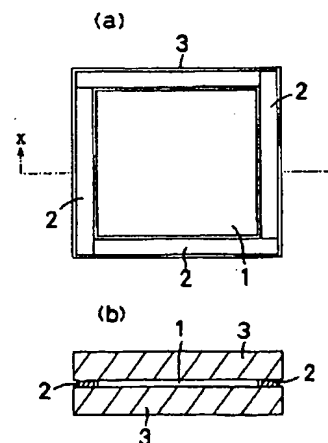
CONSTITUTION: Plural ceramic forms 4 consisting mainly of aluminum nitride are laminatedly arranged in tiers through spread powder 5, 5a comprising (A) one or both of aluminum nitride powder and boron nitride powder as the major component and (B) a noncrystalline carbon as the minor component, and the resulting laminated ceramic forms are simultaneously sintered in a nonoxidative atmosphere, thus obtaining the objective ceramic sintered compact. It is recommended that the noncrystalline carbon content of the spread powder be set at 5-20wt%.

**(54) PRODUCTION OF ALUMINUM NITRIDE SINTERED COMPACT**

(11) 5-229873 (A) (43) 7.9.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-70405 (22) 19.2.1992
 (71) MURATA MFG CO LTD (72) YUTAKA TAKESHIMA(3)
 (51) Int. Cl.⁵ C04B35/58, C04B35/64

PURPOSE: To provide an aluminum nitride substrate of low surface roughness, developing virtually no warpage after sintered.

CONSTITUTION: An aluminum nitride formed product 1 surrounded by a ceramic spacer 2 sandwiched by setters 3 made of e.g. boron nitride is sintered to obtain the objective aluminum nitride sintered compact (substrate). For the spacer 2, (A) a ceramic sintered compact made from 50-100wt.% of aluminum nitride, 50-0wt.% of boron nitride, and a sintering auxiliary, or (B) a ceramic unsintered compact composed of 50-70wt.% of aluminum nitride, 50-30wt.% of boron nitride, and a sintering auxiliary, may be used.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-229871

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 4 B 35/58

識別記号 庁内整理番号
1 0 4 H 8821-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-32170

(22)出願日 平成4年(1992)2月19日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 小松 通泰

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式
会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 門馬 旬

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式
会社東芝京浜事業所内

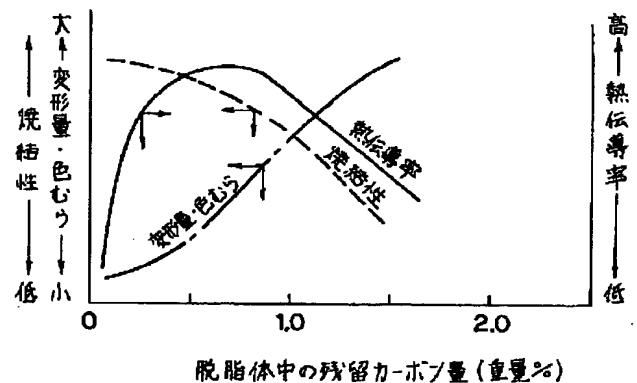
(74)代理人 弁理士 波多野 久 (外1名)

(54)【発明の名称】 セラミックス焼結体の製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、高強度で熱伝導率が高く放熱特性が優れ、かつ変形や色むらの発生が少ない焼結体を効率的に製造することが可能なセラミックス焼結体の製造方法を提供することにある。

【構成】本発明に係るセラミックス焼結体の製造方法は、窒化アルミニウム粉末に焼結助剤と、非結晶質炭素とを所定量添加した粉末混合体を成形して所定形状の成形体を形成し、脱脂後の成形体に残留する炭素量を所定範囲に調整した後に、成形体を加熱して脱酸処理し、しかる後に成形体を非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とする。また成形体を形成する前に粉末混合体を脱酸処理してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化アルミニウム粉末に焼結助剤と、非結晶質炭素とを所定量添加した粉末混合体を成形して所定形状の成形体を形成し、脱脂後の成形体に残留する炭素量を所定範囲に調整した後に、成形体を加熱して脱酸処理し、しかる後に成形体を非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とするセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項2】 非結晶質炭素の添加量を窒化アルミニウム粉末に対して0.1～1.5重量%に設定することを特徴とする請求項1記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項3】 脱脂後において成形体に残留する炭素量を0.15～0.5重量%の範囲に設定することを特徴とする請求項1記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項4】 脱酸処理時の加熱温度を1500～1650℃に設定することを特徴とする請求項1記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項5】 窒化アルミニウム粉末に焼結助剤と、0.1～2重量%の非結晶質炭素とを添加した粉末混合体を加熱して脱酸処理し、得られた粉末混合体を解砕した後に加圧成形して成形体を形成し、しかる後に得られた成形体を脱脂後に非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とするセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項6】 脱酸処理は温度1500～1650℃に加熱した非酸化性雰囲気中で実施することを特徴とする請求項5記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセラミックス焼結体の製造方法に係り、特に変形や色むらの発生が少なく、高強度で熱伝導率も高く放熱特性に優れたセラミックス焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の金属材料と比較して強度、耐熱性、耐食性、耐摩耗性、軽量性などの諸特性に優れたセラミックス焼結体が、半導体、電子機器材料、エンジン用部材、高速切削工具用材料、ノズル、ベアリングなど、従来の金属材料の及ばない苛酷な温度、応力、摩耗条件下で使用される機械部品、構造材や装飾品材料として広く利用されている。

【0003】特に窒化アルミニウム（AlN）焼結体は高熱伝導性を有する絶縁体であり、シリコン（Si）に近い熱膨張係数を有することから高集積化した半導体装置の放熱基板として、その用途を拡大している。

【0004】従来上記セラミックス焼結体は一般的に下記の製造方法によって量産されている。すなわち、セラミックス原料として窒化アルミニウムを使用する場合には、まず窒化アルミニウム粉末に焼結助剤と、有機バインダと、必要に応じて各種添加剤や溶媒、分散剤とを添加して原料混合体を調製し、得られた原料混合体をドク

ターブレード法によって成形し、薄板状ないしシート状の成形体としたり、原料混合体をプレス成形して厚板状ないし大型の成形体を形成する。次に得られた成形体は、空気または窒素ガス雰囲気において加熱され脱脂処理され、有機バインダとして使用された炭化水素成分等が成形体から排除される。そして脱脂された成形体は窒素ガス雰囲気等で高温に加熱され緻密化されて窒化アルミニウム焼結体が形成される。

【0005】上記製造方法において、原料AlN粉末として平均粒径が0.3μm以下程度の超微細な原料粉末を使用する場合は、AlN粉末単独でもかなりの緻密な焼結体が得られる。しかしながら、原料粉末表面等に付着した多量の酸素等の不純物が焼結時に、AlN結晶格子中に固溶したり、格子振動の伝播を妨げるAl-O-N化合物等の複合酸化物を生成する結果、焼結助剤を使用しないAlN焼結体の熱伝導率は比較的に低かった。

【0006】一方原料粉末として平均粒径0.5μm以上のAlN粉末を使用する場合は、その原料粉末単独では焼結性が良好でないため、ホットプレス法以外には助剤無添加では緻密な焼結体を得ることが困難であり、量産性が低い欠点があった。そこで常圧焼結法によって効率的に焼結体を製造しようとする場合には、焼結体の緻密化およびAlN原料粉末中の不純物酸素がAlN結晶粒子内へ固溶することを防止するために、焼結助剤として、酸化イットウリム（Y₂O₃）などの希土類酸化物や酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物等を添加することが一般に行なわれている。

【0007】これらの焼結助剤は、AlN原料粉末に含まれる不純物酸素と反応して液相を形成し、焼結体の緻密化を達成するとともに、この不純物酸素を粒界相として固定し、高熱伝導率化も達成するものと考えられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の製造方法においては、各種不純物の量的管理が極めて困難であり、各成形体の焼結性（密度）に大きなばらつきを生じたり、変形量が大きくなって製品歩留りが低下してしまう問題点があった。また炭素などの不純物の残留によって焼結体の色調が変化したり色むらを生じるなど外観品質が低下する場合が多く、特に焼結体が装飾用材料として使用される場合には歩留りがさらに低下する欠点があった。特に原料粉末中の不純物として含まれていたり、製造工程で混入した酸素は、焼結時にAlN結晶格子中の窒素と置換して固溶するため、AlNの最大利用特性である高熱伝導性が低下する場合が多かった。

【0009】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、高強度で熱伝導率が高く放熱特性が優れ、かつ変形や色むらの発生が少ない焼結体を効率的に製造することが可能なセラミックス焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは上記目的を達成するため、原料窒化アルミニウム粉末に添加する焼結助剤や添加物の種類、不純物の残留量、焼結体の組成等を種々変えて、それらが焼結体特性に及ぼす影響や関係について実験検討を進め、以下に示すように知見を得た。

【0011】すなわち本発明者らは焼結前の成形体すなわち脱脂体中の残留カーボン量の多少が、最終的に製造される焼結体の品質特性に大きな影響を及ぼすことをつきとめた。図1は脱脂体中の残留カーボン量に対する焼結体の熱伝導率、焼結性、変形量、色むらの程度の変化を示したグラフである。

【0012】図1に示す通り、脱脂体中の残留カーボン量を可及的に低減することにより、成形体の焼結性すなわち焼結体の密度および変形量、色むらは解消される。一方、熱伝導率を高く維持するためにはある程度の残留カーボン量が必要であることが判明した。少量の残留カーボンは、原料粉末表面に付着した酸素や酸化物として存在する酸素を還元してCOやCO₂として系外に除去する作用を有する。ところが、過量の残留カーボンは、他の不純物と同様に熱伝導を阻害する炭化物を形成したり、焼結時に必要な液相の生成を阻害して焼結性を低下せしめ、緻密度の低い低強度の焼結体を形成する。

【0013】したがって上記のように脱脂体中の残留カーボン量を適性な範囲に調整することにより、変形、色むらが少なく、高密度で高熱伝導性を有する焼結体が得られることがわかる。しかしながら従来の製造方法においては、残留カーボン量を適正範囲に設定することは極めて困難であった。例えば有機バインダを添加した原料混合体を成形してシート状成形体を形成し、この成形体を空气中で温度400℃程度で脱脂した場合において、脱脂体に残留するカーボン量は0.01重量%程度と極めて小さくなる一方、大型の成形体では不純物の放出が困難となり、逆に残留カーボン量が過大になり、いずれにしる最適範囲に設定することが困難であった。

【0014】そこで、原料AlN粉末に予め炭素源となる物質を所定量添加しておくことにより、残留カーボン量を所定範囲に保持し、その残留カーボンにより焼結時に酸素等の不純物を還元除去することが焼結体の特性を高める上で有効であることが確認された。

【0015】すなわち添加剤として原料AlN粉末に所定量の非結晶質炭素を添加して成形体の焼結前すなわち脱脂後における成形体に残留するカーボン量を所定範囲に設定することにより、焼結体中の不純物酸素量を大幅に低減することができ、かつ高強度で変形や色むらの発生が少ない焼結体が得られることが判明した。

【0016】また、非結晶質炭素を焼結助剤とともに添加した原料混合体を高温に加熱することにより、原料混合体中に含まれる酸素が効果的に除去され、この脱酸

された原料混合体を使用すると、大型の場合であっても、上記欠陥が少ない高品質の焼結体が得られることが確認された。

【0017】本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。すなわち本発明に係るセラミックス焼結体の製造方法は、窒化アルミニウム粉末に焼結助剤と、非結晶質炭素とを所定量添加した粉末混合体を成形して所定形状の成形体を形成し、脱脂後の成形体に残留する炭素量を所定範囲に調整した後に、成形体を加熱して脱酸処理し、しかる後に成形体を非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とする。

【0018】また非結晶質炭素の添加量を窒化アルミニウム粉末に対して0.1~1.5重量%に設定するとよい。

【0019】さらに、脱脂後において成形体に残留する炭素量を0.15~0.5重量%の範囲に設定するとよい。

【0020】また、脱酸処理時の加熱温度を1500~1650℃に設定するとよい。

【0021】また本発明に係る他のセラミックス焼結体の製造方法は、窒化アルミニウム粉末に焼結助剤と、0.1~2重量%の非結晶質炭素とを添加した粉末混合体を加熱して脱酸処理し、得られた粉末混合体を解砕した後に加圧成形して成形体を形成し、しかる後に得られた成形体を脱脂後に非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とする。

【0022】なお脱酸処理は温度1500~1650℃に加熱した非酸化性雰囲気中で実施するとよい。

【0023】本発明方法において使用され、焼結体の主成分となる窒化アルミニウム(AlN)粉末としては、焼結性および熱伝導性を考慮して酸素含有量が2重量%以下に抑制され、平均粒径が0.05~5μm程度、好ましくは3μm以下のものを使用する。

【0024】焼結助剤としては希土類元素(Y, Sc, Ce, Dyなど)の酸化物、窒化物、アルカリ土類金属(Ca)の酸化物、もしくは焼結操作によりこれらの化合物となる物質が使用され、特に酸化イットリウム(Y₂O₃)や酸化カルシウム(CaO)が好ましい。焼結助剤の添加量は0.5~7.5重量%の範囲で調整される。添加量が0.5重量%未満の場合は、焼結性の改善効果が充分に発揮されず、焼結体が緻密化されず低強度の焼結体が形成されたり、AlN結晶中に酸素が固溶し、高い熱伝導率を有する焼結体が形成できない。一方添加量が7.5wt%を超える過量となると、粒界相が焼結体中に残存したり、熱処理により除去される粒界相の体積が大きいため、焼結体中に空孔が残ったりして収縮率が増大し、変形を生じ易くなる。

【0025】非結晶質炭素は、成形体中に残存する酸素等の不純物を焼結時において還元処理して系外に除去するために、原料AlN粉末中に0.1~1.5重量%の

範囲で添加される。添加量が0.1重量%未満と過少の場合は、非結晶質炭素による焼結時の脱酸効果が不充分となり高熱伝導性の焼結体が得られなくなる一方、添加量が1.5重量%を超える過量となる場合には、焼結体の変形や色むらを生じ易くなり、焼結性および熱伝導性も低下してしまう。より好ましくは、脱脂後において成形体中に残留する残留カーボン量を0.15～0.5重量%の範囲に設定することにより、変形、色むら、焼結性、熱伝導率の諸特性がバランスした高品質の焼結体が得られる。

【0026】非結晶質炭素は通常の脱脂処理温度（375～450℃）範囲においては燃焼することなく、成形体中に残存し、温度が450℃を超える段階で少量ずつ燃焼し始める。したがって、脱脂処理後の成形体中に残存するカーボン量を調整する炭素源として極めて有効である。

【0027】なお、結晶質炭素の代表例である黒鉛（グラファイト）は、高い焼結温度で処理しても分解蒸発せずに焼結体中に残存して不純物酸化物等を形成するため、好ましくない。

【0028】また上記非結晶質炭素としては、原料粉末混合体における分散性を高めるために、平均粒径が0.5μm以下の炭素粉末であり、また空気中での加熱処理によって生じる灰分による焼結体の伝熱特性劣化も防止するために、灰分含有量が1重量%以下の非結晶質炭素粉末を使用するとよい。具体例としてカーボンブラックR-30（三菱化成（株）製）などがある。

【0029】成形法としては、汎用の金型プレス法、静水圧プレス法、あるいはドクターブレード法のようなシート成形法などが適用できる。

【0030】上記成形操作に引き続いて、成形体を酸化性雰囲気中、例えば空気中で温度375～450℃に加熱して、予め添加していた有機バインダを除去する。脱脂処理においても、予め所定量添加した非結晶質炭素はそのまま脱脂成形体中に残留している。

【0031】次に脱脂された成形体は、焼結前に脱酸処理に供される。脱酸処理は、脱脂成形体を所定温度に加熱し、成形体中に含まれる不純物酸素を上記非結晶質炭素の還元作用によって系外に除去する処理であり、非酸化性雰囲気において成形体を1500～1650℃に加熱して実施される。温度が1500℃未満の場合には、上記脱酸作用が不十分で残留酸素が多い組織となる一方、加熱温度が1650℃を超えると部分的に焼結緻密化が開始されるため、酸素と結合したガス体（CO、CO₂）の排出が困難となり、いずれにしろ残留酸素割合が高くなる。

【0032】次に脱酸処理された成形体は焼結される。焼結操作は、窒素ガスなどの非酸化性雰囲気中で成形体を温度1700～2000℃に2～5時間程度加熱して実施される。焼結雰囲気は、窒素ガス、または窒素ガスを

含む還元性雰囲気で行なう。還元性ガスとしてはH₂ガス、COガスを使用してもよい。なお、焼結は真空（僅かな還元雰囲気を含む）、減圧、加圧および常圧を含む雰囲気で行なってもよい。焼結温度が1700℃未満と低温状態で焼成すると、原料粉末の粒径、含有酸素量によって異なるが、緻密な焼結体が得にくい一方、2000℃より高温で焼成すると、AlN自体の蒸気圧が高くなり緻密化が困難になるおそれがあるため、上記範囲に設定される。

10 【0033】次に請求項5に示す本発明に係る他の製造方法について説明する。

【0034】前記請求項1記載の製造方法においては、成形体の段階で脱酸処理を実施していたが、請求項5記載の製造方法においては、予め非結晶質炭素を所定量添加した粉末混合体を、粉末状態の段階で脱酸処理する点に大きな特徴を有している。

【0035】本製造方法における脱酸処理条件、脱酸雰囲気、脱脂処理条件、焼結条件、焼結雰囲気等は、請求項1記載の製造方法における各条件と同一である。但し、粉末状態における脱酸処理においては、カーボン蒸気の流出が多いため、非結晶質炭素の上限添加量を2重量%としている。また粉末状態で脱酸すると原料粉末混合体が部分的に固化し、その流動性が低下し、金型充填性が低下して均一充填が困難となるため、成形操作前に解砕工程を設けている。

【0036】本製造方法によれば、原料粉末混合体が粉末状態の段階で脱酸処理され、酸素濃度が十分に低減される。したがって、成形体の段階で脱酸処理する場合では、酸素と結合したガス（CO、CO₂）が成形体から排出されにくい難点があるが、本発明方法では酸素の除去効率が優れる。したがって厚さが大きい大型の焼結体を製造する場合には、ガスの排出が容易な請求項5記載の製造方法が好適である。

【0037】上記製法によって製造された窒化アルミニウム焼結体は多結晶体として非常に高い200w/m・k以上の熱伝導率を有し、高強度で変形や色むらはいずれも少ない。

【0038】

【作用】上記構成に係るセラミックス焼結体の製造方法によれば、窒化アルミニウム粉末に所定量の非結晶質炭素が添加されて、原料粉末混合体が形成され、この原料粉末混合体が粉末状態または成形体の状態で脱酸処理が実施され、原料粉末混合体または成形体中に含有される不純物酸素が上記非結晶質炭素の還元作用によって除去される。

【0039】したがって上記製造方法によって製造された窒化アルミニウム焼結体は、不純物、酸化物による影響が少なく、高い熱伝導率と高強度とを有し、かつ変形や色むらの少ない焼結体となる。

【0040】

【実施例】次に下記の実施例を参照して本発明に係るセラミックス焼結体の製造方法による効果をより具体的に説明する。

【0041】実施例1～6

不純物として酸素を1.0重量%含有し、平均粒径1.5 μ mの窒化アルミニウム粉末に対して、焼結助剤としてのY₂O₃（酸化イットリウム）を5重量%添加し、さらに平均粒径0.3 μ mの非結晶質炭素（カーボンブラック：R30、灰分量0.01重量%以下）を、表1に示すように0.1～1.5重量%の範囲でそれぞれ添加しエチルアルコール中で30時間湿式混合した後に乾燥して実施例1～6用の粉末混合体を調製した。次に乾燥して得た各粉末混合体をプレス成形機の成形用金型内に充填して1200kg/cm²の加圧力にて圧縮成形して円板状放熱板の成形体を多数調製し、引き続き各成形体を空气中で温度375℃で2時間加熱して脱脂処理した。脱脂処理後における各成形体（脱脂体）中に含有される残留炭素量は当初原料A1N粉末に添加した非結晶質炭素量とほぼ同等であった。

【0042】次に脱脂処理した各成形体をN₂ガスを封入した加熱炉内に配置し、表1に示すように1500～1650℃の温度範囲で1時間加熱し、脱酸処理を行なった。引き続き、脱酸処理した各成形体の温度を1815℃まで高めた状態で4時間保持し、緻密化焼結を実施*

*し、それぞれ直径60mm、厚さ2.0mmである実施例1～6に係るA1Nセラミックス焼結体を調製した。

【0043】比較例1

一方、非結晶質炭素を添加せず、かつ脱酸処理を実施しない点以外は実施例1と同一条件で処理して同一寸法を有する比較例1に係るA1Nセラミックス焼結体を調製した。

【0044】比較例2

また、非結晶炭素の添加量を2.0重量%と過大に設定した以外は実施例5と同一条件で処理して同一寸法を有する比較例2に係るA1Nセラミックス焼結体を調製した。

【0045】比較例3

さらに脱脂体の脱酸処理工程を設けずに脱脂後に直接に焼結処理に移行した以外は実施例3と同一条件で処理して同一寸法の比較例3に係るセラミックス焼結体を調製した。

【0046】そして得られた実施例1～6および比較例1～3に係る各A1Nセラミックス焼結体の特性を評価するため、その変形量の大小、色むら発生の有無、焼結密度および熱伝導率を測定し、下記表1右欄に示す結果を得た。

【0047】

【表1】

試料No	非結晶質炭素 添加量 (重量%)	脱脂体の脱酸 処理条件 (温度×時間)	焼 結 体 特 性			
			変形量	色むら	密 度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/m・K)
実施例1	0.1	1500℃×1hr	小	無	3.31	202
実施例2	0.2	1600℃×1hr	小	無	3.31	209
実施例3	0.4	1550℃×1hr	小	無	3.30	225
実施例4	0.8	1550℃×1hr	小	無	3.29	214
実施例5	1.0	1600℃×1hr	中	無	3.29	209
実施例6	1.5	1650℃×1hr	中	無	3.28	201
比較例1	0	無	小	無	3.31	170
比較例2	2.0	1600℃×1hr	大	有	3.10	155
比較例3	0.4	無	大	有	3.18	183

【0048】表1に示す結果から明らかなように、実施例1～6に係るセラミックス焼結体においては、比較例1～2と比較して適量の非結晶質炭素が添加されており、この非結晶質炭素の加熱時における還元作用を利用して脱脂体内の不純物酸素を効果的に除去する脱酸処理を実施しているため、変形や色むらの発生が少なく、高密度（高強度）、高熱伝導度を有する放熱性の高い焼結

体が得られた。

【0049】一方、比較例1のように非結晶質炭素を添加せず、脱酸処理を実施しない場合には、変形、色むらの発生は少ないものの、不純物酸素によって結晶粒界に酸化物相が形成されて熱伝導率が低下してしまった。

【0050】また比較例2のように非結晶質炭素の添加量を過大に設定した場合、焼結体中に余剰の炭素分が残

留し易くなり、変形や色むらが顕著になり、焼結性が低下して強度および熱伝導率も低下した。

【0051】さらに比較例3に示すように、非結晶質炭素の添加量が適正範囲であっても、脱酸処理をせずに直接的に高温の焼結処理に移行した場合は、脱脂体表面が部分的に緻密化するため、不純物酸素と結合した炭素が脱脂体外部に排出されにくく、残留してしまう。そのため、変形、色むらが大きく、密度および熱伝導率も相対的に低下することが判明した。

【0052】次に成形操作前の原料粉末の状態において、予め脱酸処理を実施し、厚板状の大型の焼結体を製造する場合を例にとって説明する。

【0053】実施例7～11

不純物として酸素を1.0重量%含有し、平均粒径1.5 μ mの窒化アルミニウム粉末に対して、焼結助剤としてのY₂O₃（酸化イットリウム）を5重量%添加し、さらに平均粒径0.3 μ mの非結晶質炭素（カーボンブラック：R30、灰分量0.01重量%以下）を、表2に示すように0.1～2.0重量%の範囲でそれぞれ添加しエチルアルコール中で30時間湿式混合した後に乾燥して実施例7～11用の粉末混合体を調製した。次に調製した各粉末混合体を、N₂ガスを封入した加熱炉内に配置し、表2に示すように1500～1650℃の温度範囲で1時間加熱し、脱酸処理を行なった。脱酸処理した粉末混合体は一部が凝集して団塊状に固まっているため、この団塊状粉末混合体を窒素ガス雰囲気中でボールミルによって解砕して微粉状の粉末混合体とした。

【0054】次に解砕した各粉末混合体に有機バインダを添加して均一に混合し、混合した各粉末混合体をプレス成形機の成形用金型内に充填して1200kg/cm²の加圧力にて圧縮成形して円板状放熱板の成形体を多数調*

*製し、引き続き各成形体を空気中で温度375℃で2時間加熱して脱脂処理した。

【0055】次に脱脂処理した各成形体をN₂ガスを封入した加熱炉内に配置し、加熱炉内の温度を1815℃まで高めた状態で4時間保持し、緻密化焼結を実施し、それぞれ直径120mm、厚さ25mmである実施例7～11に係る厚肉大型のA1Nセラミックス焼結体を調製した。

【0056】比較例4

一方、非結晶質炭素を添加せず、かつ脱酸処理を実施しない点以外は実施例7と同一条件で処理して同一寸法を有する比較例4に係るA1Nセラミックス焼結体を調製した。

【0057】比較例5

また、非結晶質炭素の添加量を3.0重量%と過大に設定した以外は実施例8と同一条件で処理して同一寸法を有する比較例5に係るA1Nセラミックス焼結体を調製した。

【0058】比較例6

さらに原料粉末混合体の脱酸処理工程を設けずに成形脱脂後に直接に焼結処理に移行した以外は実施例9と同一条件で処理して同一寸法の比較例6に係るセラミックス焼結体を調製した。

【0059】そして得られた実施例7～11および比較例4～6に係る各A1Nセラミックス焼結体の特性を評価するため、その変形量の大小、色むら発生の有無、焼結密度および熱伝導率を測定し、下記表2右欄に示す結果を得た。

【0060】

【表2】

試料No.	非結晶質炭素 添加量 (重量%)	原料粉末混合体 の脱酸処理条件 (温度×時間)	焼 結 体 特 性			
			変形量	色むら	密 度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/m·K)
実施例7	0.1	1500℃×1hr	小	無	3.31	203
実施例8	0.3	1600℃×1hr	小	無	3.31	219
実施例9	0.5	1600℃×1hr	小	無	3.30	222
実施例10	1.0	1650℃×1hr	小	無	3.29	228
実施例11	2.0	1600℃×1hr	小	無	3.26	210
比較例4	0	無	小	無	3.31	170
比較例5	3.0	1600℃×1hr	中	有	3.12	156
比較例6	0.5	無	大	有	3.16	178

【0061】表2に示す結果から明らかなように、実施例7～11に係るセラミックス焼結体においては、比較例4、5と比較して適量の非結晶質炭素が添加されており、この非結晶質炭素の加熱時における還元作用を利用

して原料粉末混合体内の不純物酸素を予め効果的に除去する脱酸処理を実施しているため、変形や色むらの発生が少なく、高密度（高強度）、高熱伝導度を有する放熱性の高い焼結体を得られた。

【0062】特に実施例7～11においては、粉末段階において原料粉末混合体が予め脱酸処理されているため、不純物酸素と結合した炭素の排出が、成形体の状態で脱酸処理する場合と比較して極めて容易である。したがって、本実施例方法は厚板や大型の焼結体を製造する場合に有効である。

【0063】一方、比較例4のように非結晶質炭素を添加せず、原料粉末混合体の脱酸処理を実施しない場合には、変形、色むらの発生は少ないものの、不純物酸素によって結晶粒界に酸化物相が形成されて熱伝導率が低下してしまった。

【0064】また比較例5のように非結晶質炭素の添加量を過大に設定した場合、焼結体中に余剰の炭素分が残留し易くなり、変形や色むらが顕著になり、焼結性が低下して強度および熱伝導率も低下した。

【0065】さらに比較例6に示すように、非結晶質炭素の添加量が適正範囲であっても、脱酸処理をせずに成*

* 形脱脂後、直接的に高温での焼結処理に移行した場合は、脱脂体表面が部分的に緻密化するため、不純物酸素と結合した炭素が脱脂体外部に排出されにくく残留してしまう。そのため、変形、色むらが大きく、密度および熱伝導率も相対的に低下することが判明した。

【0066】

【発明の効果】以上説明の通り本発明に係るセラミックス焼結体の製造方法によれば、窒化アルミニウム粉末に所定量の非結晶質炭素が添加されて、原料粉末混合体が形成され、この原料粉末混合体が粉末状態または成形体の状態で脱酸処理が実施され、原料粉末混合体または成形体中に含有される不純物酸素が上記非結晶質炭素の還元作用によって除去される。

【0067】したがって上記製造方法によって製造された窒化アルミニウム焼結体は、不純物酸化物による影響が少なく、高い熱伝導率と高強度とを有し、かつ変形や色むらの少ない焼結体となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】脱脂体中の残留カーボン量に対する焼結体の熱伝導率、焼結性、変形量、色むらの程度の変化を示すグラフ。

【図1】

